



(2,000円)

正

13  
13  
⑯ 日本国特許庁

## 公開特許公報

特許願( / )後記分なし

昭和49年3月22日

特許庁長官 岸

1. 発明の名称

耐熱性エポキシ樹脂の製法

2. 発明者  
住所大阪府門真市大字門真1048番地  
松下電工株式会社内

氏名 松村 勝弘 (ほか2名)

3. 特許出願人  
住所 (583) 大阪府門真市大字門真1048番地  
名務 松下電工株式会社  
代表者 丹羽 正治4. 代理人  
住所 (6201) 大阪府門真市大字門真1048番地  
氏名 (6201) 松下電工株式会社特許課内  
弁理士 竹元 敏九 (ほか2名)5. 添付書類の目録  
(1) 明細書  
(2) 図面  
(3) 交換請求状  
(4) 原書副本1通  
1通  
1通  
1通特許庁  
49.3.22

⑯特開昭 50-125000

⑯公開日 昭50.(1975)10.1

⑯特願昭 49-32940

⑯出願日 昭49.(1974)3.22

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号

731145

7133-45

⑯日本分類

265K211.1

265E131.1

⑯Int.Cl<sup>2</sup>

C08G59/42

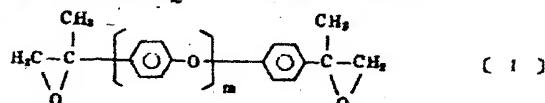
C08G73/10

## 明細書

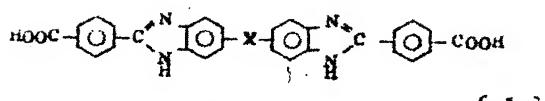
1. 発明の名称 耐熱性エポキシ樹脂の製法

2. 特許請求の範囲

下記一般式(1)で表わされるエポキシ化合物と、下記一般式(2)で表わされるベンツイミダゾール核を含むジカルボン酸を反応させることを特徴とする耐熱性エポキシ樹脂の製法。



(ここでmは1, 2, 3)

(ここでXはO, S, SO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>)

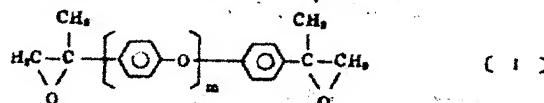
3. 発明の詳細な説明

本発明は耐熱性の改良されたエポキシ樹脂の製

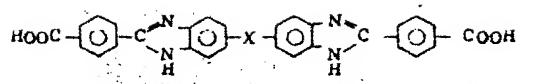
法に関するものである。

従来、エポキシ樹脂の耐熱性を向上させる目的で種々の試みがなされているが、代表的な試みとしては、ビス[4-(1-メチル-1,2-エポキシエチル)エニル]エーテル等とビロメリット酸またはトリメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸からエポキシ樹脂を得る方法が知られている。本発明はこのエポキシ樹脂よりもさらに耐熱性の改良された新しいエポキシ樹脂の製法を提供するものである。

すなわち、本発明は下記一般式(1)で表わされるエポキシ化合物と、下記一般式(2)で表わされるベンツイミダゾール核を含むジカルボン酸を反応させることを特徴とする。



(ここでmは1, 2, 3)

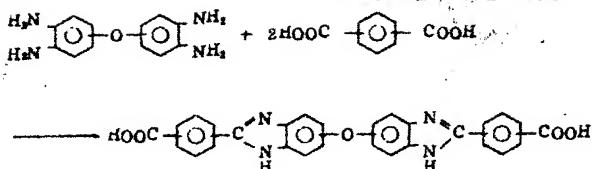


( I )

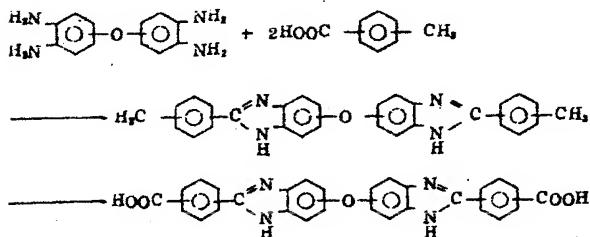
(ここで X は O : S, SO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub> )

上記エポキシ化合物としてはビス[4-(1-メチル-1,2-エポキシエチル)フェニル]エーテル、ハイドロキノンビス[4-(1-メチル-1,2-エポキシエチル)フェニル]エーテル、4'-ジオキシジフェニルエーテル-4'-ビス[4-(1-メチル-1,2-エポキシエチル)フェニル]エーテルなどがある。これらエポキシ化合物の合成法は *Journal of Applied Polymer Science* 第11巻(1967年)、2029頁~2036頁に示されている。

またベンツイミダゾール核を含むジカルボン酸の合成法は上記一般式( I )中の X が O の化合物については、たとえば以下の反応式にもとづいて合成される。

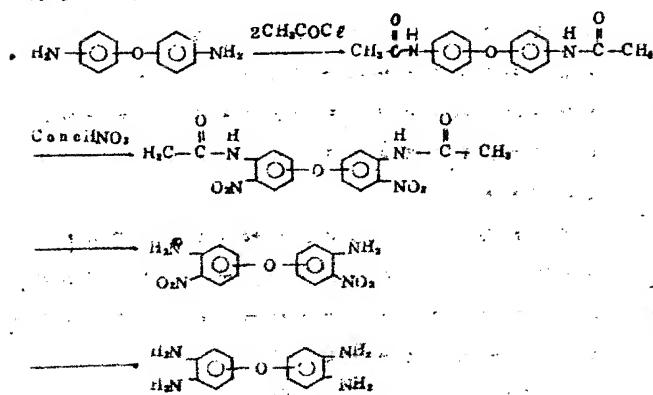


または、



すなわち 3',4',4'-トリアミノジフェニルエーテルにイソフタル酸またはテレフタル酸の少くとも 1 種を化学反応当量以上で反応させると、トルイド酸を化学反応当量以上で反応させた後酢酸を溶媒として、重クロム酸カリウムと濃硫酸の水溶液で酸化して合成される。なお上記反応に用いる 3',4',4'-トリアミ

ノシフェニルエーテルは、下記に示す反応式にもとづいてジアミノシフェニルエーテルをアセチル化し、次に硝酸でニトロ化した後加水分解しさらに pd-C 独媒を用いて水素添加して容易に得られる。



以上の様にして得られるベンツイミダゾール核を含むカルボン酸と前記のエポキシ化合物を配合し、反応させることにより極めて高い耐熱性を有する複合物を得ることができる。配合比はカルボ

キシル基に対し化学反応当量以上のエポキシ基を含有する限り確定する必要はないが、好みとしては  $\text{COOH}/\text{CH}_2-\text{C}-$  の比で 3.5 ~ 1.0 がよい。

エポキシ化合物とベンツイミダゾール核を含むジカルボン酸の配合物は、両者を反応させて硬化させる前は熱時、加圧により流動性を示し、成形性を有することから適当な充填材、補強材を混合するか、または混ぜずに成形材料として用いることができる。またガラス布などを基材として用いてプリアレグを得て常法により横幅板を得ることもできるし、配合物を溶剤に溶かして耐熱、耐塩性料とすることもできる。

なお、基材としては常法によるエポキシ樹脂一ガラスマットプリアレグを用い、表層用としてさきの配合物を用いたプリアレグを用いて樹脂成形し安価で耐熱性等の良い複合横幅板を得ることもできるし、さらに成形に際して鋼箔などの金属箔を一体化させ、プリント配線基板とすることもできる。

以下実施例に基づき説明する。

#### 実施例

(ベンツイミダゾール核を含むジカルボン酸の合成)

105%のポリリン酸500g中に120~130℃の温度でイソフタル酸1.83g(0.1モル)を投入して十分攪拌した後3.8%、もが一テトラアミノシフェニルエーテル1.15g(0.05モル)を徐々に添加した。つぎに8時間かけて徐々に加热し、上記浴液が190℃に達した時から8時間攪拌反応させた後、2%の氷水中に投入して沈殿物を得た。この沈殿物を数回遠心、水洗しさらに熱湯で洗浄をくりかえして上記沈殿物から不溶物の除去された粉状の反応生成物を得た。この反応生成物は、ジメチルアセトアミド、及びN-メチルピロリドン等の極性溶媒に可溶であったなお、赤外線吸収スペクトルの分析結果、1700~1690cm<sup>-1</sup>にカルボキシル基に起因する吸収が現われ、かつ1820cm<sup>-1</sup>付近にイミダゾール核に起因する吸収が現われ、また上記カルボキシル基の

特開昭50-125000(3)

定量測定により、反応生成物は、前記一般式1で示すXが酸素で置換されたベンツイミダゾール核を含むジカルボン酸であることが確認できた。なお、上記反応生成物は、イソフタル酸がメタノールに可溶性を有しているのに対し全く不溶であることから上記反応生成物中には、イソフタル酸は残存していないと判断され、したがって上記1700~1690cm<sup>-1</sup>の吸収は反応生成物の結合にあずかるカルボキシル基であると認められた。

(耐熱性エポキシ樹脂の製造)

さきに得たベンツイミダゾール核を含むジカルボン酸5gとビス[4-(1-メチル-1,2-エポキシエチル)フェニル]エーテル5gを攪拌したジメチルアセトアミドの極小量に溶解混合した後、120℃で2時間、160℃で30分間、180℃で30分間、200℃で1時間処理しさらに230℃で1.4時間処理し暗褐色の硬化物が得られた。この硬化物は、ジメチルアセトアミドに溶解せず、又赤外線吸収スペクトル分析の結果、カルボキシル基に起因する1700~1690cm<sup>-1</sup>の吸収

が消滅したことからカルボキシル基とエポキシ基の反応によって生成したものと確認された。この硬化物の示差成分分析の結果、320℃まで重量変化がなく、熱分解反応はみとめられなかったので耐熱性が良好であった。

#### 特許出願人

松下電工株式会社

代理人弁理士 竹元敏丸

(ほか2名)

#### 6 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

##### (1) 発明者

住所 大阪府門真市大字門真1048番地  
松下電工株式会社内

氏名

岸山翠

住所

同所

氏名

野口民治

##### (2) 特許出願人

##### (3) 代理人

住所 大阪府門真市大字門真1048番地  
松下電工株式会社特許課内

氏名 (7338) 弁理士 佐藤成示

住所 大阪府門真市大字門真1048番地  
松下電工株式会社特許課内

氏名 (7587) 弁理士 川瀬幹夫